

碳片的空间约束对土壤等离子辐射特性的影响

陈金忠 陈振玉 马瑞玲 孙 江 邓泽超 王英龙

(河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要 为改善激光诱导击穿光谱的质量,提高激光诱导击穿光谱技术对土壤样品的检测能力,研究了圆形碳片距离样品表面的高度变化对土壤等离子体辐射强度的影响,并通过 Boltzmann 图方法和光谱线 Stark 展宽法测量了等离子体的电子温度和电子密度。实验结果表明,当有碳片从轴向约束等离子体时,等离子体辐射强度比没有碳片约束时的明显增强;随着碳片距离样品表面高度的加大,等离子体辐射强度逐渐升高并在 11 mm 处达到最强,随后减弱。计算可知,样品中元素 Fe、Mn、K 和 Ti 在碳片距离靶面 11 mm 处的谱线强度要比无碳片约束时的分别提高 179.88%、117.02%、123.21% 和 91.24%;光谱信噪比分别提高 107.30%、92.26%、68.48% 和 67.66%;等离子体的电子温度升高 2800 K,电子密度升高 $2.16 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。研究结果为土壤中痕量元素的检测提供了一种简单、易行的方法。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;碳片约束;光谱强度;信噪比;土壤

中图分类号 O433.2 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201340.0115002

Effect of Spatial Confinement of Carbon Sheets on the Soil Plasma Radiation Characteristics

Chen Jinzhong Chen Zhenyu Ma Ruiling Sun Jiang Deng Zechao Wang Yinglong

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract To improve the quality and the detection capability on soil samples of laser induced breakdown spectroscopy, the effect of different heights of carbon sheets from the target surface on the soil plasma radiation intensity is investigated. Moreover, the electron temperature and electron density of plasmas are measured through the Boltzmann graph method and Stark broadening. Experimental results indicate that the plasma radiation intensity is significantly enhanced when the plasma is confined by carbon sheets, compared with no carbon sheets confinement. As the height of carbon sheets from the sample surface increases, the plasma radiation intensity gradually increases, peaks at 11 mm and then decreases. The calculated results show that the spectral line intensity of elements Fe, Mn, K and Ti with carbon sheets confinement at 11 mm from the target surface are enhanced by about 179.88%, 117.02%, 123.21% and 91.24%, respectively, than those without carbon sheets confinement; spectral signal-to-noise ratios are increased by about 107.30%, 92.26%, 68.48% and 67.66%, respectively; the electronic temperature and electronic density of plasmas are increased by 2800 K and $2.16 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respectively. It provides a simple and easy method for the detection of trace elements in soil.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; carbon sheets confinement; spectral intensity; signal-to-noise ratio; soil

OCIS codes 300.6365; 300.6170; 300.6210; 300.6360; 300.2140

1 引 言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术是一种新的物质成分检测方法, 高能量的激光脉冲作用于样品表

面形成等离子体, 通过采集等离子体辐射频谱并对其进行记录和处理, 可以获得待测目标元素的定性和定量信息。与其他光谱分析方法相比, LIBS 技术

收稿日期: 2012-07-30; 收到修改稿日期: 2012-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(10804025)和河北省自然科学基金(A2006000951)资助课题。

作者简介: 陈金忠(1954—), 男, 本科, 教授, 主要从事激光光谱技术及应用方面的研究。

E-mail: chenjinzhongcn@126.com

的优势在于:分析前无需复杂的样品制备过程,能够提供非接触、实时在线和原位分析,并且能实现多种元素同时检测,分析成本低。近年来,LIBS技术已成功地应用于许多领域,如材料科学^[1,2]、冶金分析^[3,4]、生物医学^[5,6]、考古学^[7,8]、环境监测^[9,10]和太空探索^[11,12]等。然而,LIBS技术的缺点之一是检测灵敏度低,分析检测限差,制约了它的进一步应用。为此,人们研究了双脉冲及多脉冲LIBS技术,较好地提高了LIBS技术的检测灵敏度^[13~16],但是仪器装置比较复杂。

本文利用碳片对激光诱导等离子体进行空间约束的手段,通过改变碳片距离样品表面的高度获得了高质量的土壤样品发射光谱,并对光谱增强的机制进行了研究。

2 实验条件

2.1 仪器与工作条件

实验装置示意图如图1所示。用NDZ-10型钕玻璃脉冲激光器烧蚀待测样品,激光基本参数:波长 $\lambda=1064\text{ nm}$,激光脉冲能量为7 J,脉冲宽度为700 μs 。激光经过反射镜反射后由石英透镜(焦距为130 mm)聚焦到样品表面,提供的功率密度约为 $2.09 \times 10^7\text{ W/cm}^2$,激光脉冲重复频率为每3 min一次。WDS-8型多功能光栅光谱仪的参数如下:光栅刻线为1200 L/mm,闪耀波长为250 nm,能够捕获的频谱范围为200~900 nm,入射狭缝宽度为60 μm 。为了简化实验条件,探测延时为0。待测土壤样品放置在三维可调的样品台上,高能激光诱导等离子体辐射通过石英透镜(焦距为79 mm,1:1成像)聚焦到光谱仪入射狭缝,经过光谱仪分光后由CCD探测器接收光谱信号,并由计算机系统软件处理数据。所有实验均在常温常压状态下进行。

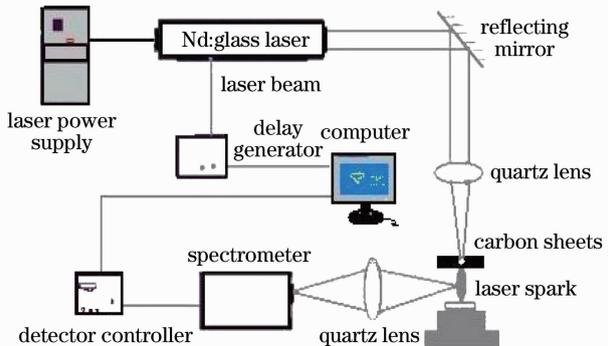


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

2.2 样品制备

1) 预制样品:将国家标准土壤样品(GBW-07408)加入适量的饱和蔗糖溶液作为粘合剂,然后利用FM-A4型粉末压片机在16 MPa的压强下维持5 min,压制成直径为13.6 mm、厚度为7.5 mm的圆片状样品。随后,把制备好的片状样品放入GZX-9070MBE型电热鼓风干燥箱中在60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干后备用。

2) 碳片尺寸:碳片直径为25 mm,碳片厚度为2 mm,碳片中心孔径为 $\Phi 3\text{ mm}$ 。

3 结果与讨论

3.1 激光等离子体形态特征

通过照相法观测和比较激光诱导等离子体的形态、颜色和尺寸,在一定程度上可以了解不同实验条件下等离子体的辐射特性。在常压下空气中,利用理光(RICOH)XR-X3000型照相机,按照物像比为1:1的比例拍摄了激光脉冲作用于土壤样品形成的等离子体的照片,如图2给出了无碳片约束和有碳片约束的激光等离子体像。

比较图2(a)和(b)可知,没有碳片约束时的等离子体外焰呈粉黄色(彩图请见网络电子版),有碳片约束时的颜色更明亮一些,趋近于白色,说明温度有所提高。更重要的是在碳片下方的等离子体受碳片约束后发光区域变大了;在碳片上方透过小孔的等离子体由于受到小孔限制其直径变小,使得能量密度提高了。总体上看,用碳片约束激光诱导等离子体以后,其发光体更便于与光谱仪入射狭缝耦合,所以光谱强度会得到增强。因此采用碳片约束激光等离子体的方法有利于获得更强的原子发射光谱。

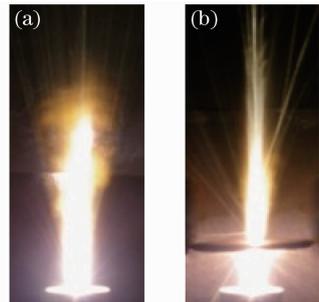


图2 土壤等离子体照片。(a)无碳片约束;
(b)有碳片约束

Fig. 2 Photograph of soil plasma. (a) Without carbon sheets confinement; (b) with carbon sheets confinement

3.2 光谱强度

通过优化实验条件来增大光谱信号强度,可以

提高 LIBS 技术检测灵敏度,降低检出限,为分析土壤样品中低含量元素奠定了基础。实验采集了 355~365 nm 波段的激光等离子体发射光谱,无碳片约束和有碳片约束且高度为 11 mm 的谱图如

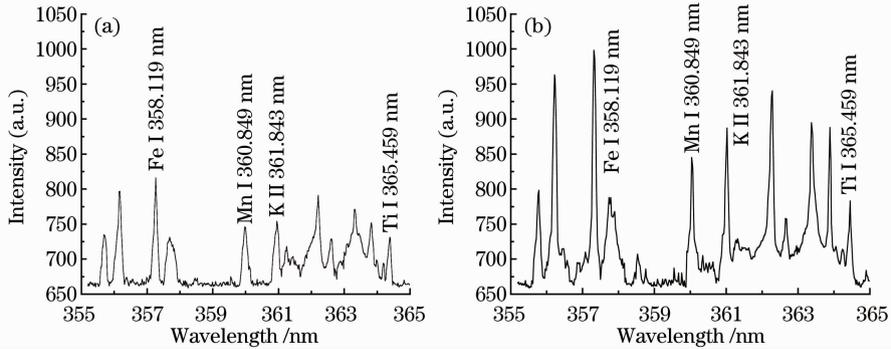


图 3 激光等离子体发射光谱。(a)无碳片约束;(b)碳片离靶材表面高度为 11 mm

Fig. 3 Obtained laser plasma emission spectra. (a) Without carbon sheets confinement;

(b) the confinement heights of the carbon sheets from the target surface is 11 mm

为了定量描述碳片约束对光谱强度的影响,选择了样品元素谱线:Fe I 358.119 nm[能级 $3d^7(4F)4s \rightarrow 3d^7(4F)4p$ 的跃迁],Mn I 360.849 nm[能级 $3d^6(5D)4s \rightarrow 3d^6(5D)4p$ 的跃迁],K II 361.843 nm(能级 $3p^54s \rightarrow 3p^54p$ 的跃迁)和 Ti I 365.459 nm[能级 $3d^24s^2 \rightarrow 3d^2(1D)4s4p(3p^0)$ 的跃迁]作为分析对象,测量了光谱强度随着碳片距离靶面高度变化的曲线,如图 4 所示。

由图 4 可知,在有碳片约束的情况下,光谱强度随着碳片高度的变化呈先增大后减小的趋势,在碳片距离样品表面 11 mm 处最强。这表明,在激光等离子体的形成和膨胀过程中,把碳片置于离靶面 11 mm 处对等离子体的约束效果最好,可明显改善对样品粒子的激发条件。计算可知,样品中元素 Fe、Mn、K 和 Ti 在碳片离靶面 11 mm 处的谱线强度要比无碳片约束时的分别提高 179.88%、117.02%、123.21% 和 91.24%。测量结果与前文对有、无碳片约束时

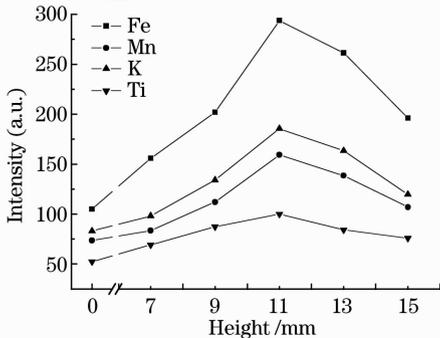


图 4 光谱强度随碳片高度的变化

Fig. 4 Variation of the spectral intensity with the height of carbon sheets

图 3 所示。比较图 3 中的光谱强度可知,在碳片离样品表面 11 mm 的条件下,比无碳片约束时的等离子体的辐射强度明显增强。

的激光等离子体像的定性分析是一致的,增强的等离子体辐射为减少和避免微弱光谱信号的检测创造了条件。

3.3 光谱信噪比

光谱的信噪比(SNR)是衡量光谱质量的一个重要指标,它是通过测量光谱信号强度 I_{S1} 和噪声强度 I_{N1} 来计算的,即 SNR 是由 $R_{SN} = (I_{S1} - I_{N1}) / I_{N1}$ 来给出的。它在很大程度上决定了光谱的检出限,从而决定了 LIBS 技术对待测样品中痕量元素的检测能力。

图 5 所示为信噪比随碳片距离靶面高度的变化曲线。由图 5 可知,其变化规律与光谱强度类似,几种元素的光谱信噪比均在碳片高度为 11 mm 处达到最大值。计算表明,元素 Fe、Mn、K 和 Ti 的信噪比分别比无碳片约束时增大 107.30%、92.26%、68.48% 和 67.66%。

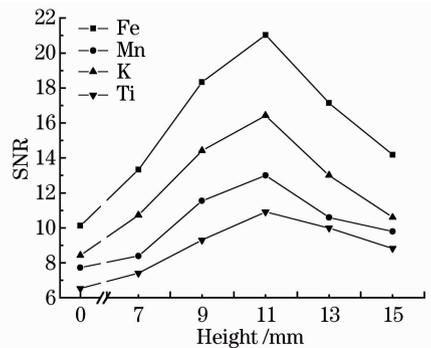


图 5 光谱信噪比随碳片高度的变化

Fig. 5 Variation of spectral signal-to-noise ratio with the height of carbon sheets

利用碳片对激光诱导等离子体进行空间约束,在优化的实验条件下显著提高了等离子体的发射光谱强度和信噪比,改善了激光光谱质量,这对于提高LIBS技术的检测能力是十分有益的。为了进一步了解等离子体辐射增强的机理,测量了激光等离子体的主要参数。

3.4 激光等离子体参数的测量

3.4.1 电子温度测量

电子温度是表征激光等离子体基本性质的重要参数之一,直接决定着等离子体发射光谱的质量。通常情况下,激光诱导等离子体满足局部热力学平衡(LTE)条件^[17],通过测量等离子体发射光谱中的一组光谱线的相对强度,采用 Boltzmann 图方法便可求解电子温度^[18],即

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{E_p}{kT_e} + C, \quad (1)$$

式中 I, λ, g 和 A 分别为谱线相对强度、波长、上能级的统计权重和跃迁几率; E_p 和 T_e 分别表示激发能和等离子体的电子温度, k 为玻尔兹曼常数, C 为常数。根据(1)式绘制 $\ln(I\lambda/gA)$ 与 E_p 的关系曲线,可求得电子温度。实验中,选用了 Fe 原子的 5 条发射谱线,其相关参数从美国国家标准技术研究院(NIST)数据库^[19]中获得,如表 1 所示。

表 1 Fe 原子发射谱线的相关参数

Table1 Spectroscopic parameters of Fe atomic emission lines from NIST database

λ /nm	E_p /cm ⁻¹	gA
347.545	29469.024	4.89
349.058	29056.324	4.31
363.146	35257.326	4.66
364.784	34782.421	3.21
374.949	34039.516	6.88

图 6 所示为电子温度随碳片高度的变化曲线。由图 6 可知,其变化规律与激光等离子体发射光谱强度类似,即在碳片高度从 7 mm 升至 11 mm 时电子温度逐渐升高,并且在 11 mm 处达到最大值,超过 11 mm 后随碳片高度的增加而逐渐降低。计算可知,碳片高度为 11 mm 处的等离子体温度比无碳片约束时提高了 2800 K。

3.4.2 电子密度测量

在等离子体形成及膨胀扩散过程中,许多动力学反应速率都直接或间接地依赖于电子密度,因此电子密度也是表征激光诱导等离子体特性的重要参量之一。假设激光诱导等离子体满足局部热力学平衡条件,电子密度一般利用测得的中性原子或带一

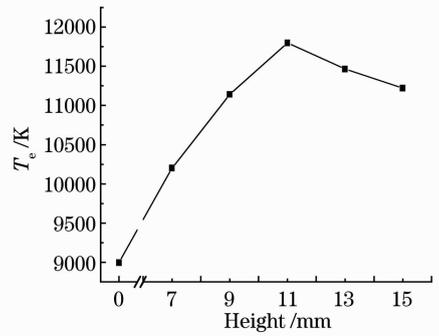


图 6 电子温度随碳片高度的变化

Fig. 6 Changes of electron temperature with the height of carbon sheets

个电荷离子的特征谱线的 Stark 展宽来计算,电子密度满足^[20]

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right), \quad (2)$$

式中 ω 为电子碰撞半宽度, N_e 为电子密度, $\Delta\lambda_{1/2}$ 为谱线半峰全宽(FWHM)。

实验选用钾元素的光谱线 K II 361.843 nm 为测量对象,将实验数据进行洛伦兹曲线拟合后,计算得出光谱线的半峰全宽 $\Delta\lambda_{1/2}$;从文献[20]中查阅得到其电子碰撞半宽度 $\omega = 2.55 \times 10^{-3}$,由(2)式求得电子密度。

由图 7 给出的电子密度随碳片高度的变化曲线看出,其变化规律与前边得到的激光等离子体的光谱强度、电子温度一致,也呈现出先增大而后减小的变化趋势,并且在碳片距离靶面 11 mm 处达到最大。计算表明,碳片高度为 11 mm 处的等离子体电子密度比无碳片约束时提高了 $2.16 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。

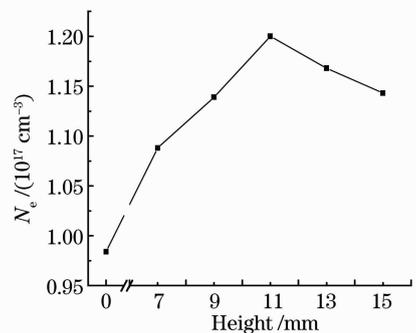


图 7 电子密度随碳片高度的变化

Fig. 7 Changes of electron density with the height of carbon sheets

分析认为,1) 由于碳片的空间约束效应限制了激光诱导等离子体的自由扩张,在碳片下方,等离子体的轴向扩散受到阻挡,径向扩散受到周围冷空气的反作用而向等离子体中心收缩;在碳片上方,透过

碳片小孔的部分等离子体在径向受到约束,这样就增加了样品粒子之间的碰撞几率,加剧了电子的运动速度,从而提高了等离子体羽的能量密度。2) 由于碳片的存在,使得激光诱导等离子体产生的冲击波被碳片和样品表面反射后回到等离子体羽区,使等离子体中更多粒子之间产生碰撞,导致高能态原子数增加,同时等离子体被再度加热致使电子温度和电子密度升高^[21,22]。3) 电子温度和电子密度的增加,通过电子与离子复合、韧致辐射等会产生连续辐射,但同时使得等离子体中的团簇、分子等被蒸发解离,提高了样品物质的原子化效率,所以光谱背景强度基本不变(如见图3所示)。综上可知,合适的实验条件能够有效升高等离子体的电子温度和电子密度,明显改善了对样品物质的激发条件,使样品蒸发物的原子化效率和激发利用率得到了提高,显著增大了激光等离子体的发射光谱强度和信噪比。

4 结 论

目前,土壤污染特别是重金属污染问题日趋严重,威胁到了人类身体健康,已经受到广泛关注,《重金属污染综合防治“十二五”规划》成为我国首个获批的“十二五”专项规划。LIBS技术有着其他光谱检测方法无可比拟的优势,已经成功地应用于土壤样品成分分析,而进一步提高这种分析手段的检测能力具有重要意义。实验研究表明,碳片的空间约束作用能够有效地增强激光诱导土壤等离子体的辐射强度,从而获得更高的光谱强度和信噪比,为土壤中痕量元素的检测提供了一种简单、易行的方法。

参 考 文 献

- 1 P. Inakollu, T. Philip, A. K. Rai *et al.*. A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2009, **64**(1): 99~104
- 2 Li Junyan, Lu Jidong, Li Jun *et al.*. Laser-induced plasma spectra of heating surface materials with different hardnesses[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(8): 0815002
李俊彦, 陆继东, 李 军等. 不同硬度受热面材料的激光诱导等离子体光谱特性分析[J]. *中国激光*, 2011, **38**(8): 0815002
- 3 M. I. Dzyubenko, S. N. Kolpakov, D. F. Kulishenko *et al.*. Rapid analysis of emission spectra for gold alloys[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2010, **77**(2): 279~284
- 4 G. P. Gupta, B. M. Suri, A. Verma *et al.*. Quantitative elemental analysis of nickel alloys using calibration-based laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509**(9): 3740~3745
- 5 S. Hamzaoui, R. Khleifia, N. Jaïdane *et al.*. Quantitative analysis of pathological nails using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique[J]. *Lasers in Medical Science*, 2011, **26**(1): 79~83

- 6 R. A. Multari, D. A. Cremers, J. M. Dupre *et al.*. The use of laser-induced breakdown spectroscopy for distinguishing between bacterial pathogen species and strains[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2010, **64**(7): 750~759
- 7 A. Erdem, A. Çilingiroğlu, A. Giakoumaki *et al.*. Characterization of iron age pottery from eastern Turkey by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *J. Archaeological Science*, 2008, **35**(9): 2486~2494
- 8 L. Caneve, A. Diamanti, F. Grimaldi *et al.*. Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2010, **65**(8): 702~706
- 9 Yan Jing, Ding Lei, Ge Linlin *et al.*. Research about analysis of heavy metals in liquid jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(2): 0215001
闫 静, 丁 蕾, 葛琳琳等. 液体射流激光击穿光谱检测重金属研究[J]. *中国激光*, 2012, **39**(2): 0215001
- 10 Xiu Junshan, Hou Huaming, Zhong Shilei *et al.*. Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(8): 0815003
修俊山, 侯华明, 钟石磊等. 以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅元素[J]. *中国激光*, 2011, **38**(8): 0815003
- 11 I. Rauschenbach, E. K. Jessberger, S. G. Pavlov *et al.*. Miniaturized laser-induced breakdown spectroscopy for the *in-situ* analysis of the martian surface; calibration and quantification[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2010, **65**(8): 758~768
- 12 M. D. Dyar, J. M. Tucker, S. Humphries *et al.*. Strategies for Mars remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of sulfur in geological samples[J]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2011, **66**(1): 39~56
- 13 R. Ahmed, M. A. Baig. A comparative study of single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(3): 033307
- 14 Wang Qi, Liang Yunxian, Chen Xinglong *et al.*. Experimental investigation on pre-ablation dual-pulse laser-induced Fe plasmas[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(12): 1215001
王 琦, 梁云仙, 陈兴龙等. 预烧蚀双脉冲激光诱导 Fe 等离子体发射光谱的实验研究[J]. *中国激光*, 2011, **38**(12): 1215001
- 15 M. Oba, Y. Maruyama, K. Akaoka *et al.*. Double-pulse LIBS of gadolinium oxide ablated by femto-nano-second laser pulses[J]. *Appl. Phys. A*, 2010, **101**(3): 545~549
- 16 Wang Qi, Dong Fengzhong, Liang Yunxian *et al.*. Experimental comparison investigation on emission spectra of reheating double and single pulses laser-induced Fe plasmas[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(10): 1030002
王 琦, 董凤忠, 梁云仙等. 再加热双脉冲与单脉冲激光诱导 Fe 等离子体反射光谱实验对比研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(10): 1030002
- 17 S. Pandhija, N. K. Rai, A. K. Rai *et al.*. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS[J]. *Appl. Phys. B*, 2010, **98**(1): 231~241
- 18 D. A. Cremers, L. J. Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 2006
- 19 National Institute of Standards and Technology (NIST) Physics Laboratory Atomic Spectra Database[S/OL]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_from.html
- 20 H. R. Griem. Principles of Plasma Spectroscopy [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997
- 21 A. M. Popov, F. Colao, R. Fantoni. Enhancement of LIBS signal by spatially confining the laser-induced plasma[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, **24**(5): 602~604
- 22 X. K. Shen, J. Sun, H. Ling *et al.*. Spatial confinement effects in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(8): 081501